

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—53002

⑪Int. Cl.²

G 03 F 7/02

B 41 N 3/00

識別記号

1 0 2

⑫日本分類

116 A 41

116 A 424

庁内整理番号

7267—2H

7267—2H

⑬公開 昭和54年(1979)4月26日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭改良されたオフセット印刷板用修正液

⑯特 願 昭52—118766

⑰出 願 昭52(1977)10月3日

⑱発 明 者 椿井靖雄

長岡京市開田一丁目6番6号

三菱製紙株式会社京都工場内

同 千賀孝雄

長岡京市開田一丁目6番6号

三菱製紙株式会社京都工場内

⑲発 明 者 近藤敏郎

長岡京市開田一丁目6番6号

三菱製紙株式会社京都工場内

⑳出 願 人 三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目6

番2号

㉑代 理 人 野田栄三

明 細 書

1 発明の名称

改良されたオフセット印刷板用修正液

2 特許請求の範囲

1) 銀画像を印刷インキ受感性として利用する

オフセット印刷板の画像修正液において、分子構造中に少なくとも1つの金属銀に対して親和性をもつ基と少なくとも1つの親水性基とを有する多官能置換ポリマー化合物を含むことを特徴とする改良されたオフセット印刷板用修正液

2) 金属銀に対して親和性をもつ基がメルカプト基及びメルカプト基を生成する基から選ばれる少なくとも1つである特許請求の範囲第1項記載の修正液

3) 親水性基としてポリエチレンオキサイド単位を有する多官能置換ポリマー化合物である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の修正液

4) 親水性基として水酸基、カルボキシル基、

スルホン酸基の少なくとも1つを有するポリマーを用いた特許請求の範囲第1項又は第2項記載の修正液

5) 多官能置換ポリマー化合物と粒子径1～15μmの微粒子粉末を組合せた特許請求の範囲第1～4項いずれか記載の修正液。

3 発明の詳細な説明

本発明は銀画像をインキ受感性として利用するオフセット印刷板において該オフセット印刷板上に形成された銀画像の不必要な部分を親水性に変換させることにより、インキ受感性を消去するオフセット印刷板用画像修正液に関するものであり、更に詳しくは写真的に又は物理的な方法で形成されたオフセット印刷板上の銀画像の不要部分を印刷工程における任意の段階で適宜、特定の処置液により表面を拭拭処理することによって特に印刷特性、基材等に何ら支障をきたすことなく完全に親水化し、インキ受感性をなくすことに関するものである。通常、印刷分野においてこのような処置を「修正」と

呼んでいるので、以下本発明者らはそれに従う。

又、修正操作に使用する処置液のことは「修正液」と呼ぶことにする。

一般に、複製原法で製造された印刷原版で、複製機にインキを塗布して生じる修正の必要な箇所としては、複製オリジナル中に既に存在するもの、露光の際に生じるもの、露光液などの付着によるもの、及びその他の不均一な現象処理過程によって生じるものなどがある。

従って、複製機に付着するもの、また例えば、複製オリジナル中に不均一な箇所がある、しかしながら必要な画像が存在していたり、塵および汚物除去のために必要な箇所を除去して粒子、指紋または他の汚れが存在していたりあるもの、及び複製オリジナルは各種の原稿をはり合せて作った原稿を複製機に複製する場合、複製機に複製オリジナルとして使用する場合、露出時に付着するもの、複製機に付着するもの、影が写し出されたりする。良好な印刷物を得るためにはこれらの箇所はいずれも原版、印刷の段階で修正されなければならない。一般的に言って修正操作は不可欠のものであり、複製機、印刷の工程の任意の段階で必要な修正が可能であることが望ましい。

画像をインキ受感性として利用するオフセ

-22496号(特公昭51-15761号)において、メルカプト又はチオン基と親水性基(例えば、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基など)とを同一分子内に有する化合物から成る修正液あるいは特願昭49-95957号(特開昭51-21901号)において、前記化合物に微粒子粉末を加えた修正液を提案した。このいずれの修正液とも前述した従来技術の欠点を殆んど解決した優れたものであり、簡単に、かつ殆んど瞬間的な反応で親画像を親水化することが可能であった。

しかしながら、いずれの修正液も優れた性能を有しているにも拘らず、多くの実績、経験から、欠点をも有していることがわかってきた。それは、すなわちメルカプト化合物特有の悪臭が著しいことであり、また容易ないしは人体の腐蝕性であり、それらに基づく取扱いは、作業性の低下から実用的でないことであった。

従って、本発明の目的は、前記の欠点を改良し、かつ迅速・完全に画像修正が可能で、多数

の印刷版の不必要な画像の修正法として多くの試みがなされた。例えば親画像上に親水性の金属塩、ゴム、ラテックス、ゼラチン、あるいは他の親水・ポリマーもしくは顔料などを沈着させる方法、又は消ゴム、ナイフなどを用いて親画像を力学的に削除する方法、あるいは重クロム酸、赤血塩などの酸化剤と亜硫酸塩、チオ硫酸塩、オキシ酸塩を含む、いわゆる親画像の漂白定着剤を組成液で処理して当該画像部の金属成分を除去する方法などである。しかしながら上記の方法では、完全には修正することが困難であったり、印刷中に再び親水性画像が露出したり、ヨゴレなど他の弊害をもたせたり、又処置に時間がかかり作業効率を低下させたり、あるいは修正液そのものの安定性が十分でなく保存中に能力の低下をきたす等の欠点を有するばかりでなく、一たび印刷を開始してから後の、つまり親画像上にインキ皮膜を形成した後の画像消去、すなわち修正は事実上困難であった。

そのような背景から、本出願人は、特願昭47

枚の印刷に於いても再び修正部が露出することがなく、また長期間の保存中にも修正特性の变化のない修正液を提供することにある。

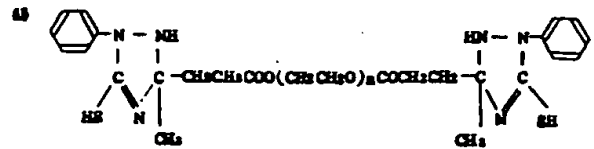
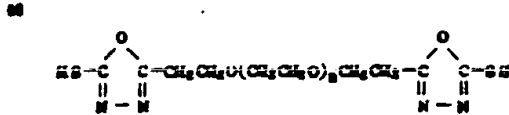
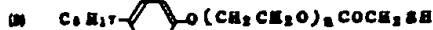
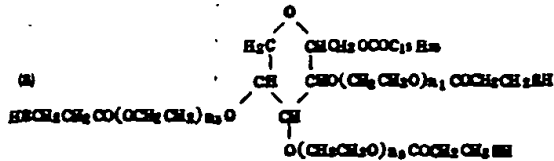
本発明のその他の目的及び特徴は、以下の説明から自ずと理解されよう。

本発明者等は、分子構造中に少なくとも1つの金属塩に対して親和性をもつ基と少なくとも1つの親水性基(例えば、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基など)とを有する多官能親水性ポリマー化合物を含む液で修正部分を処置することによって、上記の目的を完全に遂行できることを見出した。

該多官能親水性ポリマー化合物としては、種々のものが使用できるが最も好ましいものは、分子構造中にメルカプト基もしくはメルカプト基を生成する基とポリエチレンオキシド単位とを本質的に有する化合物であり、具体的には以下のような化合物を挙げることができる。

但し、 n 、 n_1 、 n_2 は4以上の整数を換わす。

- (1) $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$
 (2) $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{COCH}_2\text{SH}$
 (3) $\text{HS}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SH}$
 (4) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$
 (5) $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$
 (6) $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$
 $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m$
 (7) $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CH}_2\text{CHO})_n(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p\text{COCH}_2\text{SH}$



メルカプト基を生成することの出来る基とは

ジスルフィドを始めとして、導入したメルカプト基が例えば $\text{CH}_3\text{CO}-$, $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-$,

$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCO}-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}-$,

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NCO}-$, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NCS}-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}-$ 等の置

換基で置換されており、修正液中（例えば、アルカリ性条件下）或いは修正すべき金属板表面でメルカプト基を解離生成することができる基を意味する。また、修正液の条件により、解離することができない場合においても、金属板に強い吸着性を有するものであれば、本発明にとっては有効な化合物といえることができる。

前記例示化合物中の n , m , p は、原料のポリエチレングリコールの平均重合度によって決められるのであるが、制限されることなく使用することができ、4~120あるいはそれ以上の整数を示す。しかし、本発明者等の実験によれば、印刷板の種類、印刷条件などによって異なるが、概して4~80の範囲が実用的であり、特に好ましくは、4~30の範囲である。これは本発明を限定するものではない。

これらの化合物は、ヘロゲン化銀写真感光材料の構成要素中に含有せしめて、現像性を向上させることが特開昭51-62723号明細書において知られているものである。又、その合成法

も前記明細書に開示されている通り、例えば、ポリエチレンオキサライド単位を有する化合物を原料として下記の如き方法により容易に得ることができる。原料として使用することができるポリエチレンオキサライド単位を有する化合物としては、任意のものをを用いることができるが、代表的なものとしては、例えば米国特許第1970575号、同第2205021号、同第2240472号、同第2400532号、同第2423549号、同第2441389号明細書、特公昭42-25885号、同43-5431号、同43-4130号、同43-15822号公報などに記載されているものを挙げることができる。ポリエチレンオキサライド単位を有する化合物にメルカプト基を導入する方法としては、例えば

- (1) メルカプト基を有するカルボン酸、例えばチオグリコール酸、 β -メルカプトプロピオン酸、チオサリチル酸などでエステル化する、
 (2) ポリエチレンオキサライド鎖の末端をフォートルエンスルホン酸などでスルホン酸エステル

としてから水酸化ナトリウムでメルカプト基とする、などが簡便であり、さらに

(3) アクリロニトリルを末端に附加後、カルボン酸エステルからヒドラジッドに導き、J. chem. Soc., 1952 4811-4817 に記載の方法でメルカプト置換する4-オキサジアゾール基とする、

(4) ケトンあるいはアルデヒド基を有する基を末端基に導入し、Bull. Chem. Soc. Japan, 46(7) 2215-18(1973) に記載の方法でメルカプト置換トリアジン基とする、など異項基を導入することも可能である。

その他の多官能基ポリマー化合物としては、例えば「ポバール(高分子化学刊行会・平林清著・昭和27年)」第75~77頁に記載されているポリビニルアルコール(PVA)とチオグリコール酸のエステル化合物の如く、ポリビニルアルコールとメルカプト基またはチオン基を有する各種有機酸とのエステル化合物も有効である。上記の有機酸としては、チオグリコール酸、

α -メルカプトプロピオン酸、 β -メルカプトプロピオン酸、 α -メルカプト酪酸、 β -メルカプト酪酸、 γ -メルカプト酪酸、ビス(メルカプトメチル)酢酸、 α -メルカプトカプロン酸、システインなどのメルカプトアルキルカルボン酸およびその誘導体、2-メルカプトエチルスルホン酸、メルカプトプロピルスルホン酸、2,3-ジメルカプトプロピルスルホン酸などのメルカプトアルキルスルホン酸、更に芳香族又は異項基を含む化合物も有効であり、たとえば β -メルカプト安息香酸、 γ -メルカプトベンゼンスルホン酸、2-メルカプトベンズ、イミダゾール-5-スルホン酸、2-メルカプトベンズチアゾール-5-スルホン酸、1-メチルベンズチアゾール-5-スルホン酸-2-チオン、2-メルカプトベンズオキサゾール-5-スルホン酸などがある。

さらに、2-メルカプトエタノール、 α -チオグリセリンなどのヒドロキシメルカプテンも有効である。

また、メチルビニルエーテルと無水マレイン酸の共重合物(DAI社の商品名「Qantres AM」)にチオグリセロールをエステル化したものの他、本発明に於いては、親水性を有するポリマーが金属膜に対する親和性をもつ基(好ましくはメルカプト基又はチオン基)を有している種々のポリマー化合物を包含する。

これら本発明に係る多官能基ポリマー化合物の実用上の濃度範囲は0.01~10重量%で十分であり、特に好ましくは、0.05~5重量%の濃度範囲である。この適用濃度範囲は、本発明を何ら制限するものではないが、本発明の修正液の優秀性を立証する1つの要因であつて、例えば特公昭51-15761号及び特開昭51-21901号に記載されている化合物から成る修正液に比べて、本発明に係る化合物自身によって最もおよび容易、人体の腐蝕性が改良された結果、作業性が著しく向上したのは勿論、かつ実際の使用に当っては約 $\frac{1}{10}$ ~ $\frac{1}{50}$ の少量で、同等以上の修正能力を有するのである。また、本発明の修正

液は、保存安定性にも優れており、更に、特公昭51-15761号記載の化合物、例えばチオグリコール酸などに比べて、修正すべき金属膜面全体に適用した後、印刷するまでの時間をより長くしても、安定に修正効果が維持されるという特徴をも有する。

本発明の実施に於いて、特に好ましい濃度例は、分子構造中に少なくとも1つの金属膜に対して親和性をもつ基と少なくとも1つの親水性基とを有する多官能基ポリマー化合物および特開昭51-21901号に記載されている粒子径1~15 μ の微粒子粉末(例えば、シリカ粉末、クレイ、炭酸カルシウム、ライススターチ等)から成る修正液である。これら微粒子粉末の修正液中での実質上有効な量は、2~50重量%の範囲である。

更に本発明の修正液はその他の要素として、次に示す要素を含んでいてもよい。例えば、インキや皮膚の溶解除去を促進するための有機溶媒で好ましくは、水と親和性のもの、例えばメタノ

ール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、アセトン、ジメチルホルムアミドなどが適当である。

又、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、グリセリン等の液を粘着にする為の要素、又、色素、有機あるいは無機の顔料など液を着色させる為の要素として含むことができるが、これらは必須の要素ではない。

本発明による修正液は、ゼラチンもしくは他のポリマー基質上に形成された銀画像、ゼラチン、ヘロゲン化銀乳剤層上に形成された銀画像あるいは銀水化処理を施したプラスチック又は金属板上に形成された銀画像を利用してなるオフセット印刷機の画像修正液としても有効であることはいうまでもない。

以下実施例に基づき、本発明を具体的に記述する。

実施例 1

ポリエチレンテレフタレートフィルム(100 μ)
ベースをゼラチン、ニトロセルロース及びベラ

クロールフェノールを主成分とする公知の水溶液で下引処理後、この上に次の組成で調製された塗液を塗布し乾燥させて、オフセット印刷板を得た。

0.2%硝酸銀水溶液	10 cc
1%臭化カリウム水溶液	1 cc
2%ホルマリン溶液	10 cc
0.05%規定水酸化ナトリウム水溶液	100 cc
水で全量を200ccにする。	

これをあらかじめ公知の方法で銀鍍板複製板の原理により、感光ネガシートの陰画像とともにアルカリ還元剤溶液(転写現像液)にて密着処理し、オフセット印刷板上に陰画像を得た。そして修正剤として、下記第1表に示す化合物及び量を用い、各々を水で總量14とする修正液を調製して、上記オフセット印刷板の修正すべき画像部を、脱脂綿にしみ込ませた該修正液で拭拭処理した。

第 1 表

修正液	修正剤	量(g/L)	備考
1	例示化合物(I) ($\bar{n}=10$)	1.0	本発明
2	“ (II) ($\bar{n}=50$)	1.0	“
3	“ (II) ($\bar{n}=80$)	1.0	“
4	“ (III) ($\bar{n}=10$)	1.0	“
5	“ (III) ($\bar{n}=10$)	1.0	“
6	チオグリコール酸	1.0	本発明外

かかるオフセット印刷板を印刷機に装著後、次の組成の液(銀画像現像液)を、たとえば脱脂綿に浸みこませて拭くなどの方法により版面に均しく与える。

3-メルカプト-4-アセチド-5-

1-ヘプタール-1, 2, 4-トリアゾ-

ル 35g

イソプロパノール 150ml

水 250ml

その後、直ちに印刷をすると、本発明の修正液1、2、4および5は3000枚以上、3は2000枚以上も修正部分の印刷インキによる汚

れがなく、地肌の美しい印刷物を得た。

本発明外の修正液6は、500枚で修正部分の印刷インキによる汚れが発生した。

又、本発明の修正液は、暴臭も殆んど感じられず、作業能率を一段と向上させ、ステンレス容器の腐蝕も認められなかった。

実施例 2

155g/Lのポリエチレン被覆紙をコロナ放電加工した後、カーボンブラックを含むゼラチン液を塗布し、更にその上にオルト増感された高コントラストのヘロゲン化銀乳剤を塗布した。この乳剤層は、硝酸銀としてのヘロゲン化銀量で平方メートル当たり15g、ゼラチン15gより基本的に構成されて居り、硬化剤としてホルマリン及びジメチロール炭素を含有していた。

該感光性ヘロゲン化銀乳剤含有写真材料を40℃で5日間加熱後下記の方法よりなる硬化ベラジウムゾルを塗布して、平板印刷材料を作った。

A 液

塩化パラジウム	5g
塩 酸	40ml
水	1000ml

B 液

酸化ソーダ	8.6g
水	1000ml

C 液

合成ポリマー	10g
ヘイドロキノン	2000g
10% サボニン	40ml

A 液と B 液とを攪拌しながら混合し、50 分後に純水製造用に作られたイオン交換樹脂 (I&A-12CB、I&A-400) の入ったカラムの中を通し、C 液を加えて全量を水で 40ml とする。

上記 C 液中の合成ポリマーは、以下の合成法により得られたイミダゾール基 2 モル%、アミド基 8 モル%、カルボキシル基 1 モル%を含む平均重合度 1000 の合成ポリマーを使用した。

第 1 液

ルの量を調節することによって、その官能基含量を変化することができる。又、イソプロピルアルコールの量で、平均の重合度を調節し得る。例えば、モノマー 1 モルに対し、イソプロピルアルコール 1 モルで、平均重合度約 500 のものが、又、イソプロピルアルコール 0.5 モルでは、平均重合度約 1000 のものが得られる。第 3 液の苛性ソーダで、アミド基を加水分解し、カルボキシル基を導入せしめ得る。

該平板印刷材料を像に従って露光した後、下記処方の板写現像液に 50℃ で 50 秒間浸漬し、板写現像を行ない、引き続いて、下記処方よりなる停止液中に、50 秒間 (25℃) 浸漬し、スチーズして余分な液を除き、材料を大気条件下に乾燥した。

板写現像液

水	1500ml
水酸化ナトリウム	20g
亜硫酸ナトリウム	100g
ヘイドロキノン	12g

95% アクリルアミド	10-A モル
N-ビニルイミダゾール	A モル
水	400g
硝酸で PH=5.4±0.1 に調整	
イソプロピルアルコール	Bg

(A は 10 より小さい任意の量)

第 2 液

過硫酸アンモニウム	4.6g
水	5500g

第 3 液

6 規定苛性ソーダ

第 1 液を、70℃ に保たれた第 2 液中に攪拌しながら 30 分間で滴下し、更に、40 分間攪拌して、重合反応を完結させる。次に 6 規定の苛性ソーダ溶液 (第 3 液) を加えて、70℃ で 90 分間加水分解を行なった後、硝酸を加えて中性とし、冷却した溶液をメタノール 50g 程度の中に加えて析出した合成樹脂を濾別し、乾燥する。

上記の処方に於いて、N-ビニルイミダゾール

1-フェニル-3-ピラゾリドン	1g
チオ硫酸ナトリウム	10g
チオシアン酸カリウム	5g
臭化カリウム	5g
水を加えて全量を 2ml とする。	

停止液

水	2L
クエン酸	10g
クエン酸ナトリウム	55g

かくして得られた印刷版を、オフセット印刷機エー・ビー・ディクタ 550CD (A・B・D/ek 550CD 商品名) に装着し、処方 (B) なる液で版面を拭いた後印刷を行なった。印刷室は 22℃、湿度 60% であった。

(B)

水	400ml
クエン酸	1g
クエン酸ナトリウム	55g
2-メルカプト-5-ヘプタール-1,5,	
5 オキサジアゾール	0.5g
エチレングリコール	50ml

第 2 表

修正液	修正 剤	量(g)	微粒子粉末	量(g)	備 考
7	例示化合物II (R=10)	0.5	サイロイド(7A)	5	本発明
8	・ W(R=20)	0.5	・	5	・
9	・ W(R=40)	0.5	・	5	・
10	・ W(R=10)	0.5	クレイ (15A)	5	・
11	PVAとチオグリコール酸のエステル化合物	0.5	サイロイド(7A)	5	・
12	α -メルカプトプロピオン酸	0.5	・	5	本発明外

・富士デビソン社製シリカ粉末(商品名サイロイド308)

その後、印刷を再開したところ、本発明の修正液7~11は5000枚以上も印刷インキによる汚れがなく、地肌の美しい印刷物を得た。

12の修正液は約1000枚を越えると修正部分の印刷インキによる汚れが発生した。

実施例3

実施例2の平板印刷材料および修正液7~12を用いて試験した。但し、銀水化液(B)を

印刷液としては通常の水を使用し、又、印刷インキとして、大日本インキ製Fグロス墨とFグロス附置とを使用した。Fグロス附置とを使用した。Fグロス附置は本発明に属する以前の当該オフセット印刷板に対し、ヨゴレが出易いインキの1つであった。

50枚の印刷後、印刷機を停機し、修正すべき画像部上を下記の修正液で、第2表の修正剤及び微粒子粉末を用いて軽く摩擦して修正した。

正液

修正剤	Xg
アルギン酸ナトリウム	1.0g
ポリエチレングリコール-400	0.5g
リードダイワスカラーレットQT (大日本インキ製 商品名)	2.00ml
微粒子粉末	Yg
水	100.0ml

施し、50枚印刷した後修正液で画像部を修正したが、直ちに印刷を再開することなく、一昼夜放置した。その後、印刷を開始したところ修正液12は修正能力が低下しており、修正部分の印刷インキによる汚れが発生したが修正液7~11は、依然として修正能力を維持しており、美しい印刷物を多数枚得ることができた。

一昼夜放置した本発明の修正液7~11のステンレス容器も腐蝕されることなく、また印刷中に悪臭も殆んど感じられなかった。

実施例4

実施例2の修正液11の修正剤を、メチルビニルエーテル・無水マレイン酸共重合物(Gantrog AM)とチオグリセロールのエステル化合物、または、セルロース低級エステルとチオグリコール酸の反応物に代えて、他は実施例2と全く同様にして試験した結果、いずれも修正液11と同様な結果を得ることができた。